

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 28 DEC 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 57 260.0

Anmeldetag: 08. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Degussa Food Ingredients GmbH,
83308 Trostberg/DE

Bezeichnung: Polysaccharid-Derivate, deren Herstellung
und Verwendung

IPC: C 08 B, D 06 M, C 11 D

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

BEST AVAILABLE COPY

Degussa Food Ingredients GmbH

83308 Trostberg

Freising, 8. Dezember 2003

Unser Zeichen: S-MS-IPM-PAT

Dr. Krö-hg

DFD 6

Polysaccharid-Derivate, deren Herstellung und Verwendung

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mit organischen Resten verbundene Biopolysaccharid-Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Polysaccharide mit spezifischen Seitenketten, die insbesondere zur Bindung an Cellulosesubstrat befähigt sind, sind aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt.

So beschreibt bspw. die internationale Patentanmeldung WO 99/36 469 Polysaccharid-Konjugate, die aus einer Polysaccharid-Hauptkette bestehen, an die Reste mit einem Molekulargewicht von mindestens 5.000 gebunden sind, wodurch die Polysaccharide zur Bindung an Cellulose befähigt werden.

Gut bekannt in diesem Zusammenhang ist auch die Eigenschaft natürlich vorkommender Polysaccharide, wie bspw. Xyloglucane aus Erbse- oder Tamarind-Saat, an Cellulose über Polysaccharid-Polysaccharid-Interaktionen zu binden. Dieser Bindungstyp ist vor allem aus pflanzlichen Zellwänden bekannt, er dient aber auch dazu, Cellulosefasern bspw. in der Papier- und Textilindustrie spezielle Eigenschaften zu verleihen.

Neben der Derivatisierung natürlicher Polysaccharide mit relativ großen Seitengruppen wurde auch versucht, Biopolymere mit Hilfe von Carbonylgruppen-tragenden Resten niedrigerer Molekularmassen zu derivatisieren.

Das US-Patent 3,297,604 beschreibt Polymer-Zusammensetzungen, die Galactose-Einheiten in oxidierte Form enthalten, wobei deren Carbonylgruppen unter Ausbildung von Cyanhydrinen, Disulfit-Additionsverbindungen, Oximen oder Hydrazonen reagieren. Die in diesem Dokument beschriebenen Zusammensetzungen können auch zur Quervernetzung von Polymeren, wie bspw. Guar Gum, Locust Bean Gum und insbesondere Cellulose herangezogen werden.

Die Veröffentlichung von Hayashi et al. ("Pea Xyloglucan and Cellulose" in Plant Physiol. 1987, 83, 384-389) beschreibt Untersuchungen zum Bindungsverhalten von Erbsenxyloglucanen an Cellulose, wobei das Xyloglucan mit CNBr und Fluoresceinamin behandelt wurde. Die in dieser Veröffentlichung genannten Reste stellen nach wie vor die kleinsten molekularen Einheiten dar, die mit Polysacchariden bislang verknüpft wurden.

Aufgrund des Standes der Technik hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, Polysaccharid-Derivate, bestehend aus einem Biopolysaccharid-Grundgerüst und damit verbundenen Resten bereitzustellen, die in der Lage sind, an Cellulose-Einheiten zu binden, und die insbesondere bioabbaubar sind und somit vor allem aus industrieller Sicht eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Alternative zu den bislang bekannten Behandlungsmitteln von Cellulosefasern darstellen.

Diese neuen Polysaccharid-Derivate sollten mit einem möglichst einfachen Verfahren und unter Verwendung ökologisch unbedenklicher Ausgangsverbindungen herstellbar sein und sich insbesondere für umweltsensible Anwendungsbereiche eignen.

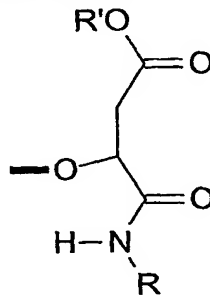
Gelöst wurde diese Aufgabe durch entsprechende Polysaccharid-Derivate, bestehend aus einem Biopolysaccharid-Grundgerüst und damit über Etherbrücken verbundenen organischen Resten mit einem Molekulargewicht < 5.000 .

Überraschend wurde festgestellt, dass diese nicht nur entsprechend der Aufgabenstellung aus herkömmlichen und äußerst umweltverträglichen Ausgangsverbindungen in einfacher Weise herzustellen sind, sondern dass sich diese auch in hervorragender Weise zur Konjugation an Cellulosefasern eignen, was bislang nur von entsprechenden Polysaccharid-Verbindungen bekannt war, die organische Reste mit einem Molekulargewicht von mindestens 5.000 aufweisen. Im Gegensatz zu den bekannten Polysaccharid-Derivaten vermeiden die Polysaccharid-Derivate

gemäß Erfindung sterische Probleme, die insbesondere bei der Behandlung von cellulosischen Textilgeweben auftreten.

Zudem können die mit dem Biopolysaccharid-Grundgerüst verbrückten organischen Reste durch entsprechende, einfache Nachbehandlungsverfahren in unterschiedlich starker Ausprägung verändert werden, was das Einsatzgebiet der vorgeschlagenen Polysaccharid-Derivate zusätzlich erweitert.

Hinsichtlich der organischen Reste sieht die vorliegende Erfindung vor, dass diese vorzugsweise die allgemeine Formel



aufweisen, worin R einen C_{6-24} -Alkylrest bedeutet. Dieser Rest R steht dabei vor allem für einen natürlichen Fettsäure-Rest. R' bedeutet H, einen C_{1-30} -Alkylrest oder ein Metall (z. B. Na, K, ...).

Hinsichtlich der Biopolysaccharid-Komponente ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass diese aus $\beta(1,4)$ - und/oder $\beta(1,3)$ -Glucan-Einheiten besteht, wobei sich vorzugsweise Glucan, Mannan oder Xylan-Einheiten besonders eignen.

Besonders gute Eigenschaften insbesondere hinsichtlich der Bioabbaubarkeit besitzen Polysaccharid-Derivate, die erfindungsgemäß als Biopolysaccharid-Grundgerüst Xyloglucane, Glucomannane, Mannane, Galactomannane, $\beta(1,3), (1,4)$ -Glucane, Glucuron-, Arabino- und Glucuronoarabinoxylan, und insbesondere Guar Gum, Locust Bean Gum, Xanthan Gum, Carrageenane, Alginate, Pektine, Stärke, Cellulose und deren beliebige Derivate enthalten.

Vor allem Polysaccharid-Derivate, die als Grundgerüst Hydrokolloide enthalten, binden überraschend schnell und effektiv an Cellulose-Einheiten.

Insgesamt ist die Biopolysaccharid-Komponente im Rahmen der Erfindung keiner Beschränkung unterworfen, doch empfiehlt es sich, Vertreter zu wählen, die eine minimale Kettenlänge von 4 Zucker-Einheiten aufweisen.

Neben den Polysaccharid-Derivaten selbst beansprucht die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zu deren Herstellung, wobei das Biopolysaccharid basenkatalysiert mit N-Alkylmaleamidsäure oder einem Salz davon umgesetzt wird. Dabei soll die Maleamidsäure einen Alkylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Bevorzugt ist für das erfindungsgemäße Verfahren vorgesehen, dass N-Alkylmaleamid aus einem Fettsäureamin der allgemeinen Formel $R-NH_2$, mit $R = C_{6-24}$ -Alkyl, und Maleinsäureanhydrid erhalten wurde.

Von der vorliegenden Erfindung wird auch eine Verfahrensvariante umfasst, bei der die Maleamid-Komponente vor der eigentlichen Reaktion mit dem Biopolysaccharid zum Maleimid-Derivat cyclisiert wurde.

Alternativ kann die Maleamid-Komponente entsprechend der vorliegenden Erfindung auch nach der Reaktion mit dem Biopolysaccharid zum Succinimid-Derivat cyclisiert werden.

Schließlich schließt die Erfindung auch eine Variante ein, bei der die Carbonsäure-Funktion der Maleamid-Komponente verestert wird, wofür ein Alkohol $R'OH$ mit $R' = C_{1-30}$ -Alkyl besonders empfohlen wird. Dieser Veresterungsschritt kann sowohl vor als auch nach der Reaktion mit dem Biopolysaccharid vorgenommen werden.

Um das Polysaccharid-Derivat in gewünschter Qualität zu erhalten, kann es nach erfolgter Addition des organischen Restes an das Biopolysaccharid-Grundgerüst ausgefällt werden, wofür vorzugsweise eine Mineralsäure, bspw. eine verdünnte Salzsäure, eingesetzt wird.

Grundsätzlich folgt die beschriebene Herstellung von N-substituierten Maleamid-Säuren und Maleimiden aus Aminen und Maleinsäureanhydrid den bekannten Synthesevorschriften, wie sie z. B. aus Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, 944 bekannt sind. Die Addition von Alkoholen an Maleamidsäureestern oder Maleamiden ist z. B. aus R. A. Finnegan und W. H. Mueller, J. Pharm. Sci. 1965, 54, 1257-1260 bekannt.

Von der vorliegenden Erfindung wird ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysaccharid-Derivate zur Bindung an Cellulosefasern umfasst. Vorzugsweise erfolgt die Verwendung im Rahmen der Erfindung zur Textilbehandlung und besonders bevorzugt als bioabbaubarer Weichspüler.

Zusammenfassend stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Erfindung Polysaccharid-Derivate, die als Grundgerüst ein Biopolysaccharid mit $\beta(1,4)$ - und/oder $\beta(1,3)$ -Glucan-Einheiten aufweisen und die über Etherbrücken mit organischen Resten verbunden sind, die ein Molekulargewicht < 5.000 aufweisen. Da es sich sowohl bei den Biopolysacchariden wie auch den vorzugsweise damit verbundenen organischen Resten um natürlich auftretende Verbindungen bzw. toxikologisch unbedenkliche Verbindungen handelt, stellen die erfindungsgemäßen Polysaccharid-Derivate leicht bioabbaubare Produkte dar, die insbesondere unter ökologischen Aspekten auch im industriellen Einsatzbereich, wie z. B. der Textilbe- und -verarbeitung, keinerlei Probleme bereiten.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Vorteile der vorliegenden Erfindung, insbesondere hinsichtlich der Herstellung der beanspruchten Polysaccharid-Derivate.

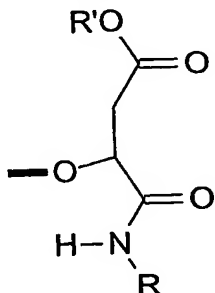
Beispiel

4,0 g Maleinsäureanhydrid und 10,8 g Octadecylamin wurden in 40 ml DMSO gelöst und 1 h bei 80 °C gerührt. Zum Gemisch wurden dann langsam 6,0 g Kaliumhydroxid gegeben und unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4,9 g Guar Gum gegeben und das Gemisch unter Rühren 1 h auf 120 °C erhitzt. Schließlich wurde auf Raumtemperatur abgekühlt das Produkt mit verdünnter Salzsäure und Ethanol neutralisiert und ausgefällt.

Patentansprüche

1. Polysaccharid-Derivate bestehend aus einem Biopolysaccharid-Grundgerüst und damit über Etherbrücken verbundenen organischen Resten mit einem Molekulargewicht < 5.000.

2. Polysaccharid-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Reste die allgemeine Formel



besitzen, worin R eine C₆₋₂₄-Alkylgruppe ist. R' bedeutet H oder einen C₁₋₃₀-Alkylrest.

3. Polysaccharid-Derivate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Biopolysaccharid aus $\beta(1,4)$ - und/oder $\beta(1,3)$ -Glucan-Einheiten besteht.
4. Polysaccharid-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Biopolysaccharid Glucan-, Mannan- oder Xylan-Einheiten aufweist.
5. Polysaccharid-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Biopolysaccharid um Xyloglucane, Glucomannane, Mannane, Galactomannane, $\beta(1,3)$, (1,4)-Glucane, Glucuron-, Arabino- und Glucuronoarabinoxylan, und insbesondere um Guar Gum, Locust Bean Gum, Xanthan Gum, Carrageenane, Alginate, Pektine, Stärke, Cellulose und deren Derivate, handelt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polysaccharid-Derivats nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das

Polysaccharid basenkatalysiert mit N-(C₆₋₂₄-)Alkylmaleamidsäure oder einem Salz davon umgesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Alkylmaleamid aus einem Fettsäureamin der allgemeinen Formel R—NH₂, mit R = C₆₋₂₄-Alkyl, und Maleinsäureanhydrid erhalten wurde.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Maleamid-Komponente vor der Reaktion mit dem Polysaccharid zum Maleimid-Derivat cyclisiert wurde.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Maleamid-Komponente nach der Reaktion mit dem Polysaccharid zum Succinimid-Derivat cyclisiert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure-Funktion der Maleamid-Komponente verestert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid-Derivat nach erfolgter Addition des organischen Restes ausgefällt wird, vorzugsweise mit einer Mineralsäure.
12. Verwendung des Polysaccharid-Derivats nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Bindung an Cellulosefasern.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Textilbehandlung.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 12 oder 13 als bioabbaubarer Weichspüler.

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polysaccharid-Derivate bestehend aus einem Biopolysaccharid-Grundgerüst und damit über Etherbrücken verbundenen organischen Resten mit einem Molekulargewicht < 5.000 . Als Biopolysaccharid-Komponente werden bevorzugt $\beta(1,4)$ - und/oder $\beta(1,3)$ -Glucan-Einheiten eingesetzt, wie z. B. Xyloglucane, Glucomannane, Galactomannane wie Guar Gum oder Locust Bean Gum, Xanthan Gum, Carrageenane, Alginate und Pektine. Von der Erfindung wird ebenfalls ein Verfahren zu Herstellung dieser Polysaccharid-Derivate umfasst, bei der die Biopolysaccharid-Komponente basenkatalysiert mit einer N-Alkylmaleamidsäure oder einem Salz davon umgesetzt wird und wobei die Maleamid-Komponente zusätzlich vor oder auch nach der Reaktion mit der Biopolysaccharid-Komponente cyclisiert werden kann. Aufgrund der insbesondere damit verbundenen Variabilität der erhältlichen Polysaccharid-Derivate eignen sich diese insbesondere zur Bindung an Cellulosefasern, was vor allem im Hinblick auf die Textilbehandlung interessant ist und was die beanspruchten Polysaccharid-Derivate als bioabbaubare Weichspüler besonders geeignet macht.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**